

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07C 303/16, 309/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/31027 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Juni 2000 (02.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08994		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 22. November 1999 (22.11.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 54 428.6 25. November 1998 (25.11.98) DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht	
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): EIERMANN, Matthias [DE/DE]; Feuerbachstrasse 8, D-67117 Limburgerhof (DE). TRAGUT, Christian [DE/DE]; Erlenweg 19, D-67157 Wachenheim (DE). EBEL, Klaus [DE/DE]; Kranichweg 23, D-68623 Lampertheim (DE).		<i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle Pagenberg Dost Altenburg Geissler Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).			
(54) Title: METHOD OF PRODUCING ALKANE SULFONIC ACID			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKANSULFONSÄUREN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a method of producing alkane sulfonic acid, comprising the following steps: (a) oxidizing alkyl mercaptans and/or dialkyldisulfides and/or dialkylpolysulfides having three to nine sulfur atoms with nitric acid to give alkane sulfonic acids, water, nitrogen oxides and further by-products, (b) regenerating the nitrogen oxides obtained in step (a) with oxygen to give nitric acid and feeding the nitric acid to step (a). Steps (a) and (b) are carried out in separate reaction spaces.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkansulfinsäure, umfassend folgende Schritte: (a) Oxidation von Alkylmercaptanen und/oder Dialkyldisulfiden und/oder Dialkylpolysulfiden mit drei bis neun Schwefelatomen mit Salpetersäure unter Bildung von Alkansulfinsäuren, Wasser, Stickoxiden sowie weiteren Nebenprodukten, (b) Regenerierung der aus Schritt (a) erhaltenen Stickoxide mit Sauerstoff zu Salpetersäure und Rückführung der Salpetersäure in Schritt (a), wobei die Schritte (a) und (b) in voneinander getrennten Reaktionsräumen durchgeführt werden.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Oesterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

- 1 -

5

Verfahren zur Herstellung von Alkansulfonsäuren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkansulfonsäuren.

Alkansulfonsäuren werden in einer Reihe technischer Anwendungen eingesetzt.

10 Langkettige Alkansulfonsäuren weisen z.B. Tensideigenschaften auf, während kurzkettige, wie Methansulfonsäure, z.B. als Hilfschemikalien zur galvanischen Abscheidung unedler Metalle wie Zinn oder Blei in der Verzinnung von Leiterplatten für die Elektronik oder in der Herstellung von Weißblech eingesetzt werden können.

15

In der Literatur sind eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von Alkansulfonsäuren beschrieben. Dabei dienen insbesondere Alkylmercaptane oder Dialkyldisulfide als Ausgangsmaterialien, die üblicherweise durch die Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Alkoholen hergestellt werden. Die 20 Oxidationsreaktion der Alkylmercaptane oder der Dialkyldisulfide zur entsprechenden Alkansulfonsäure kann durch verschiedene Oxidationsmittel erreicht werden. So können als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid, Chlor, Dimethylsulfoxid oder Gemische aus Dimethylsulfoxid und Iodwasserstoffsäure sowie die elektrochemische Oxidation eingesetzt werden.

25

In WO 98/34914 ist eine Oxidation von Mercaptanen und/oder Dialkyldisulfiden mit Br₂ zu Alkansulfonsäuren beschrieben. Das Br₂ wird zur einfacheren Handhabbarkeit vorzugsweise aus HBr gewonnen. Die Oxidation von HBr zu Br₂ kann mit Sauerstoff in Gegenwart katalytischer Mengen Salpetersäure oder mit

- 2 -

Salpetersäure selbst als Oxidationsmittel erfolgen. Die bei der Oxidation von HBr mit Salpetersäure entstehenden Stickoxide werden mit Sauerstoff zu Salpetersäure reoxidiert. Um eine Überoxidation der im Verfahren anwesenden Schwefelverbindungen zu Schwefelsäure zu vermeiden, können die Oxidation 5 von HBr zu Br₂ und die Oxidation der Mercaptane und/oder Dialkyldisulfide mit Br₂ in getrennten Reaktoren durchgeführt werden.

Ein weiterer Weg zur Herstellung der Alkansulfonsäuren ist die Oxidation der Alkylmercaptane oder Dialkyldisulfide mit Sauerstoff in Gegenwart von 10 Stickoxiden bzw. Salpetersäure. Die Oxidation mit Sauerstoff in Gegenwart von Salpetersäure wird z.B. in US 2,697,722 und US 2,727,920 beschrieben.

Diese Veröffentlichungen betreffen die Oxidation von Alkylmercaptanen oder Polysulfiden (wie Dialkyldisulfiden) mit in Salpetersäure absorbiertem Sauerstoff. 15 Das Alkylmercaptan bzw. das Polysulfid wird schrittweise zu der gewünschten Alkansulfonsäure oxidiert. Während der Oxidation entstehen Gemische aus Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid und Lachgas. Das Stickstoffmonoxid und das Stickstoffdioxid werden durch den in der Salpetersäure absorbierten Sauerstoff zu reinem Stickstoffdioxid bzw. zu Salpetersäure umgesetzt, die wieder zur Bildung 20 von Alkansulfonsäuren bereitstehen. Das Lachgas wird ausgeschleust. Ein Nachteil in diesem Verfahren ist der hohe Anteil an gebildetem Lachgas, das als sogenanntes „Treibhausgas“ ähnlich wie halogenierte Methane und Ethane zu ökologischen Problemen führt und daher in einer technischen Anlage aufwendig aus dem Abgasstrom abgetrennt werden muß. Des weiteren enthalten die Abgase 25 gleichzeitig größere Mengen an Stickstoff- und Schwefelverbindungen, die ebenfalls aufwendig entfernt werden müssen.

Die Reaktionstemperaturen liegen bei diesen Umsetzungen üblicherweise im Bereich zwischen 25 und 70 °C. Bei diesen Temperaturen wird jedoch kein

Vollumsatz zur Alkansulfonsäure erreicht. So bleibt beispielsweise bei der Umsetzung zur Methansulfonsäure die Reaktion bei diesen Reaktionsbedingungen zum Teil auf der Stufe des Zwischenprodukts Methanthiosulfonsäure-S-methylester stehen. Dieses Zwischenprodukt ist eine instabile Verbindung, die 5 bereits ab 90 °C Schwefeldioxid abspaltet und sich bei 170 °C spontan und stark exotherm zersetzt.

Es besteht daher die Aufgabe, ein wirtschaftlich attraktives Verfahren bereitzustellen, das die Herstellung von Alkansulfonsäuren in hoher Reinheit und 10 in guten Ausbeuten ermöglicht, und die Bildung von Lachgas nahezu vollständig unterdrückt.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Alkansulfonsäuren gelöst, umfassend die folgenden Schritte:

15 (a) Oxidation von Alkylmercaptanen und/oder Dialkyldisulfiden und/oder Dialkylpolysulfiden mit drei bis neun Schwefelatomen mit Salpetersäure unter Bildung von Alkansulfonsäuren, Wasser, Stickoxiden sowie weiteren Nebenprodukten,

(b) Regenerierung der aus Schritt (a) erhaltenen Stickoxide mit Sauerstoff zu 20 Salpetersäure und Rückführung der Salpetersäure in Schritt (a).

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß die Schritte (a) und (b) in voneinander getrennten Reaktionsräumen durchgeführt werden.

25 Als Bruttoreaktion wird demnach eine Oxidation des Alkylmercaptans bzw. des Dialkyldisulfids mit (Luft-)Sauerstoff durchgeführt.

Bei den in Schritt (a) entstehenden Stickoxiden handelt es sich um niedrig oxidierte Stickstoffverbindungen (NO/NO₂-Gemische), die in Schritt (b) zu reiner oder Stickstoffdioxid enthaltender Salpetersäure reoxidiert werden. Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Salpetersäure kann demgemäß reine 5 oder Stickstoffdioxid enthaltende Salpetersäure sein.

Die räumliche Trennung der Oxidation von Mercaptanen und/oder Dialkyldisulfiden und/oder Dialkylpolysulfiden mit drei bis neun Schwefelatomen zu Alkansulfonsäure (Schritt (a)) und der Regenerierung der Stickoxide (Schritt 10 (b)) ist deshalb vorteilhaft, weil beide Reaktionsschritte, Schritt (a) und Schritt (b), getrennt voneinander unter optimalen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden können. Dadurch kann die Bildung von Lachgas nahezu vollständig unterdrückt werden, und es können sehr gute Ausbeuten an Alkansulfonsäuren erzielt werden.

15

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchgeführt.

Schritt (a)

Die Oxidation wird üblicherweise bei erhöhter Temperatur gefahren, um einen 20 hohen Umsatz zu erhalten und um eine Aufpegelung gefährlicher Spurenkomponenten wie Methylnitrat oder Methanthiosulfonsäure-S-methylester, wie sie bei der Herstellung von Methansulfonsäure entstehen können, zu vermeiden. Im allgemeinen wird Schritt (a) bei Reaktionstemperaturen von 50 °C bis 150 °C, bevorzugt von 100 °C bis 140 °C durchgeführt. Der Arbeitsdruck in 25 Schritt (a) liegt im allgemeinen zwischen 100 mbar und 8 bar, bevorzugt bei Normaldruck.

- 5 -

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Mercaptane und/oder Dialkyldisulfide und/oder Dialkylpolysulfide enthalten Kohlenstoffreste, die aliphatisch oder cycloaliphatisch sein können. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Kohlenwasserstoffresten um lineare oder verzweigte aliphatische

5 Kohlenwasserstoffreste. Diese enthalten vorzugsweise 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 14 Kohlenstoffatome. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei den Resten um Methylreste und somit bei den Alkylmercaptanen oder Dialkyldisulfiden um Methylmercaptan oder Dimethyldisulfid.

10 Vorzugsweise werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Dialkyldisulfide eingesetzt. Die Dialkyldisulfide werden in der Regel aus Schwefelwasserstoff und Methanol hergestellt, obwohl auch andere Zugangswege in der Literatur bekannt sind. Besonders bevorzugt werden die Dialkyldisulfide durch Oxidation von Alkylmercaptanen mit in einem organischen Dialkyldisulfid gelöstem Schwefel

15 unter Verwendung eines Amins als Katalysator hergestellt. In diesem Verfahren können die Alkylmercaptane als „Roh-Mercaptan-Strom“, also als nicht durch Extraktion oder Destillation gereinigter Mercaptan-Strom, aus der Umsetzung von Alkoholen mit Schwefelwasserstoff an einem geeigneten Katalysator eingesetzt werden.

20 Ein Vorteil dieses Herstellverfahrens für Dialkyldisulfide ist, daß das Verfahren drucklos durchgeführt wird. Das bedeutet, daß zwischengelagertes Dialkyldisulfid nicht in einem Druckbehälter aufbewahrt wird. Zudem stellt Dialkyldisulfid ein lagerstabiles Einsatzmaterial dar und ist somit sicher handhabbar. Dieses

25 Verfahren ist in der gleichzeitig eingereichten Patentanmeldung Nr. 198 54 427.8 (amtliches Aktenzeichen) mit dem Titel „Verfahren zur Herstellung von Dialkyldisulfiden“ beschrieben.

- 6 -

Das bevorzugt eingesetzte Dialkyldisulfid wird zu Alkansulfonsäure umgesetzt und muß daher nachdosiert werden. Die Nachdosierung von Dialkyldisulfiden kann in die Dampfphase des Reaktionsgemisches in Schritt (a) oder unter die Flüssigkeitsoberfläche des Reaktionsgemisches getaucht erfolgen. Bei Zugabe in 5 die Dampfphase des Reaktionsgemisches können innige Gemische von Dialkyldisulfiden und Stickoxiden entstehen, die explosiv sind. Daher werden die Dialkyldisulfide vorzugsweise unter die Flüssigkeitsoberfläche getaucht zum Reaktionsgemisch zudosiert. Die Tauchung kann beispielsweise im Reaktor über ein Tauchrohr erfolgen oder in einem Umwälzkreis über eine Mischdüse.

10

Das molare Verhältnis von Alkylmercaptanen und/oder Dialkyldisulfiden und/oder Dialkylpolysulfiden mit drei bis neun Schwefelatomen zu Salpetersäure beträgt bei Mercaptan im allgemeinen 1:1 bis 1:10, bevorzugt 1:2 bis 1:6, besonders bevorzugt 1:2 bis 1:4. Bei Dialkyldisulfiden beträgt das molare 15 Verhältnis im allgemeinen 1:2 bis 1:20, bevorzugt 1:3 bis 1:10, besonders bevorzugt 1:3 bis 1:6.

Die Dialkylpolysulfide werden bevorzugt im Gemisch mit Mercaptanen oder Dialkyldisulfiden eingesetzt.

Die Oxidation kann in einem Reaktor oder in einer Reaktorkaskade mit hohem 20 Rückvermischungsgrad, z.B. in einem Rührkessel oder Schlaufenreaktor, oder in einem Reaktor mit niedrigem Rückvermischungsgrad, z.B. in einem Strömungsrohr, durchgeführt werden. Vorzugsweise wird Schritt (a) in einem Reaktor oder in einer Reaktorkaskade mit hohem Rückvermischungsgrad durchgeführt. Werden Reaktoren oder Reaktorkaskaden mit hohem 25 Rückvermischungsgrad eingesetzt, so können diese wahlweise unterhalb der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches als reine Oxidationsreaktoren betrieben werden oder bei der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, wodurch während der Synthese bereits durch Abtrennen von im Überschuß vorhandener, verdünnter wässriger Salpetersäure eine Aufkonzentrierung der Reaktionsmischung erreicht 30 werden kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht der Oxidationsteil der Anlage aus einer Reaktorkaskade von zwei Reaktoren mit hohem Rückvermischungsgrad, z.B. zwei Rührkesseln. Die Temperatur im ersten Reaktor, in den Alkylmercaptan bzw. Dialkyldisulfid bzw. Dialkylpolysulfid sowie Salpetersäure dosiert werden,
5 liegt vorzugsweise zwischen 50 und 140 °C, besonders bevorzugt zwischen 80 und 120 °C. Der zweite Reaktor, der mit dem Überlauf des ersten Rektors beschickt wird, wird vorzugsweise zwischen 100 und 150 °C, besonders bevorzugt zwischen 130 und 150 °C unter Eindampfen des Kesselinhaltens betrieben. Die Verweilzeiten der Reaktionsmischung in beiden Reaktoren können
10 zwischen 10 Minuten und 10 Stunden, bevorzugt zwischen 1 und 3 Stunden liegen.

Ein Teil der Reaktionswärme der Oxidation des Mercaptans bzw. Dialkylsulfids wird vorzugsweise durch einen im Abgasstrom plazierten Kondensator mit
15 Kondensatrückführung zum Reaktionsgemisch abgeführt.

Wird Schritt (a) in einer Reaktorkaskade mit zwei Reaktoren mit hohem Rückvermischungsgrad durchgeführt, so wird im ersten Reaktor das eingesetzte Alkylmercaptan bzw. Dialkyldisulfid bzw. Dialkylpolysulfid weitgehend oxidiert,
20 wobei im wesentlichen die entsprechende Alkansulfonsäure sowie in geringer Menge unvollständige Oxidationsprodukte neben überschüssiger Salpetersäure und geringen Mengen an Schwefelsäure entstehen. Die Ausbeute an Alkansulfonsäure im Gemisch beträgt auf dieser Stufe der Reaktion üblicherweise bereits über 80 %, bevorzugt über 90 %, bezogen auf die eingesetzte Menge
25 Mercaptan und/oder Dialkyldisulfid und/oder Dialkylpolysulfid. In dem zweitem Reaktor erfolgt die Vervollständigung der Oxidationsreaktion, wodurch die Ausbeute an Alkansulfonsäure üblicherweise auf über 90 %, bevorzugt über 93 %, angehoben wird.

- 8 -

Die im Austrag von Reaktionsschritt (a) (mit)enthaltene überschüssige Salpetersäure kann durch einfache Destillation in an sich bekannter Art und Weise mit Wasser destillativ abgetrennt und in die Oxidation von Mercaptanen und/oder Dialkyldisulfiden und/oder Dialkylpolysulfiden (Schritt (a)) oder in die 5 Regenerierung der Stickoxide mit Sauerstoff zu Salpetersäure (Schritt (b)) zurückgeführt werden. Auch die anderen, im Reaktionsaustrag von Schritt (a) entstehenden Nebenprodukte lassen sich destillativ voneinander trennen, wobei die Produkte einer nicht-vollständigen Oxidation vorzugsweise in die Oxidation (Schritt (a)) zurückgeführt werden.

10

Auf diese Weise wird die Salpetersäure nahezu vollständig im System gehalten, die einzigen Verluste treten über eine sehr geringe Lachgasbildung und eine nicht vollständige Absorption in Schritt (b) auf. Die Absorptionsverluste sind aber nach dem heutigen Stand moderner Salpetersäureanlagen nur gering.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform schließt sich an den zweiten Reaktor eine als Abtriebskolonne betriebene Wasserabtrennkolonne an. Diese trennt als Kopfprodukt Wasser und Salpetersäure ab, als Sumpfprodukt wird typischerweise eine farblose 98 %ige Alkansulfonsäure mit etwa 1 Gew.-% Wasser und etwa 1 20 Gew.-% Schwefelsäure erhalten. Salpetersäure ist nur in Spuren von < 0,2 Gew.-% enthalten. Die Kolonne wird im allgemeinen bei 20 bis 1000 mbar, bevorzugt bei 50 bis 300 mbar und bei Sumpftemperaturen von im allgemeinen 130 bis 240°C, bevorzugt von 150 bis 200°C betrieben.

25 **Schritt (b)**

Die Regenerierung der Stickoxide (NO/NO₂-Gemische) wird im allgemeinen bei niedrigen Temperaturen und erhöhten Drucken betrieben, um eine möglichst vollständige Absorption der regenerierten Stickoxide NO_x zu erreichen und so möglichst hoch-konzentrierte Salpetersäure zu erhalten.

Unter NO_x sind im Sinne der vorliegenden Erfindung im wesentlichen NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄ und N₂O₅ zu verstehen.

5 Die Konzentration der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Salpetersäure liegt im allgemeinen bei 20 bis 100 Gew.-%, bevorzugt bei 40 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 50 bis 70 Gew.-%. Vorzugsweise wird Schritt (b) bei Temperaturen von 0 °C bis 60 °C, besonders bevorzugt von 0 °C bis 30 °C isotherm durchgeführt. Die Absolutdrücke betragen vorzugsweise
10 zwischen 0,5 und 20 bar, besonders bevorzugt zwischen 3 und 12 bar.

Die Regenerierung der Stickoxide in Schritt (b) wirkt gleichzeitig als Abgaswäsche für die in Schritt (a) als Nebenprodukte entstehenden Schwefelverbindungen, so daß das Prozeßabgas frei von übelriechenden
15 Mercaptanen oder Dialkyldisulfiden oder Dialkylpolysulfiden ist und in seiner Zusammensetzung in etwa dem gängiger Salpetersäureanlagen entspricht. Somit kann das Abgas ohne zusätzliche Nachbehandlung in die Umgebung abgegeben werden.

20 Bei dem zur Regenerierung eingesetzten Sauerstoff handelt es sich im allgemeinen um Luftsauerstoff.

Als Reaktionsapparatur wird im allgemeinen eine Absorptionskolonne eingesetzt. Bevorzugt handelt es sich um eine gekühlte Absorptionskolonne, die den
25 bekannten Kolonnen zur Herstellung von Salpetersäure aus Stickoxiden entspricht. Dabei kann es sich zum Beispiel um Siede-, Ventil-, Glocken-, Tunnelbodenkolonnen oder um Kolonnen mit Füllkörpern oder geordneten

- 10 -

Packungen handeln. Die Kühlung kann sowohl in der Kolonne als auch in externen Wärmetauschern erfolgen.

Die Absorptionskolonne wird im allgemeinen bei 0 bis 60 °C, bevorzugt bei 0 bis
5 30 °C betrieben, vorzugsweise isotherm. Am Kopf der Kolonne wird Frischwasser
aufgegeben, bevorzugt entsalztes Wasser, dort entweicht eine weitgehend von
Stickoxiden befreite Magerluft, d.h. eine an Sauerstoff verarmte Luft.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Alkansulfonsäuren
10 wird demgemäß vorzugsweise die in Schritt (a) im Reaktionsaustrag enthaltene
Salpetersäure nach Abtrennung aus dem Reaktionsaustrag in Schritt (a) oder
Schritt (b) zurückgeführt, und die ebenfalls enthaltenen Produkte einer
unvollständigen Oxidation nach Abtrennung in Schritt (a) zurückgeführt.

15 Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene, bereits sehr reine
Alkansulfonsäure kann in einer nachgeschalteten Vakuumdestillationskolonne,
die im allgemeinen bei Kopfdrücken von 0,1 bis 20 mbar, bevorzugt von 2 bis
10 mbar arbeitet, aufgereinigt werden. Hierbei werden in Spuren auftretende
Verunreinigungen im Kopf bzw. im Sumpf der Kolonne abgetrennt. Die
20 eigentliche Alkansulfonsäure wird üblicherweise in einem Seitenabzug gewonnen.
Die erhaltene Alkansulfonsäure ist farblos und weist im allgemeinen eine Reinheit
von > 99 %, bevorzugt von > 99,5 % mit Schwefelsäuregehalt von < 50 ppm auf.
Auf diese Weise erhaltene Methansulfonsäure ist z.B. für den Einsatz in
galvanischen Bädern geeignet.

25

Ganz besonders bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren
Methansulfonsäure durch Oxidation von Dimethyldisulfid hergestellt. Die nach
einer Aufreinigung (Vakuumdestillation) erhaltene Methansulfonsäure besitzt im

- 11 -

allgemeinen eine Reinheit von > 99 % und ist farblos. Die Schwefelsäuregehalte betragen im allgemeinen weniger als 50 ppm. Eine solche Methansulfonsäure ist besonders für den Einsatz in galvanischen Bädern geeignet.

5 In der anliegenden Zeichnung ist in Fig. 1 das erfindungsgemäße Verfahren schematisch dargestellt.

Darin bedeuten:

10

R1	Reaktor 1, in dem Schritt (a) durchgeführt wird
R2	Reaktor 2, in dem Schritt (b) durchgeführt wird
RSH/R-S-S-R	eingesetztes Mercaptan und/oder eingesetztes Dialkyldisulfid
HNO ₃	eingesetzte Salpetersäure
15 r-HNO ₃	aus Schritt (b) in Schritt (a) rückgeführte Salpetersäure
NO/NO ₂	niedrig oxidierte Stickstoffverbindungen (NO/NO ₂ -Gemische)
H ₂ O	Wasser
„O ₂ “	Luftsauerstoff
20 X	Abgas
P	Reaktionsaustrag, enthaltend das Reaktionsprodukt

Das nachfolgende Beispiel erläutert die Erfindung zusätzlich.

- 12 -

Beispiel

Versuchsaufbau:

5 Das beiliegende Anlagenschema (Figur 2) gibt den Versuchsaufbau wieder.

Apparate:

- A 1. Oxidationsreaktor (Rührkessel)
- B 2. Oxidationsreaktor (Rührkessel)
- 10 C Kondensator
- D Kondensator
- E Bodenkolonne mit 44 Glockenböden zur Salpetersäureregeneration
- F Pufferbehälter für Salpetersäure
- G 1. Vakuumrektifikationskolonne mit Glasringschüttung
- 15 H Sumpfwärmetauscher
- I Kondensator mit Rücklaufteiler
- J 2. Vakuumrektifikationskolonne mit geordneten Packungen
- K Sumpfwärmetauscher
- L Kondensator mit Rücklaufteiler

- 13 -

Ströme:

- 1 Zulauf an reinem Dimethyldisulfid
- 2 Salpetersäurezulauf
- 5 3 Luftzufuhr
- 4 Zulauf von entionisiertem Wasser
- 5 Abluft
- 6 Leichtsiederablauf
- 7 Methansulfonsäureablauf
- 10 8 Hochsiederablauf
- 9 Ablauf vom 1. zum 2. Oxidationsreaktor
- 10 Abgas vom 1. Oxidationsreaktor
- 11 Abgas vom 2. Oxidationsreaktor
- 12 Kondensatstrom vom 2. Oxidationsreaktor zur Salpetersäureregeneration
- 15 13 Ablauf vom 2. Oxidationsreaktor zur 1. Vakuumrektifikationskolonne
- 14 Kondensatstrom von der 1. Vakuumrektifikationskolonne zur Salpetersäure-regeneration
- 15 Sumpfaustrag von der 1. zur 2. Vakuumrektifikationskolonne

20 Versuchsdurchführung:

Der Reaktor A wird unter Rühren kontinuierlich über 1 mit reinem Dimethyldisulfid (> 98 %) und aus F mit 45 bis 50 %iger Salpetersäure im Molverhältnis DMDS (Dimethyldisulfid) : HNO₃ 1 : 5 beschickt. Die Zuführung des Dimethyldisulfids erfolgt getaucht. Die Temperatur im Reaktor A liegt bei

- 14 -

100°C. Die Verweilzeit im Reaktor A, berechnet als Quotient des Flüssigkeitsvolumens im Reaktor A, geteilt durch den den Reaktor A kontinuierlich verlassenden Flüssigstrom 9, liegt bei ca. 2,2 h.

Der den Reaktor A kontinuierlich verlassende Flüssigkeitsstrom 9 besteht aus ca.
5 32 % Methansulfonsäure, 11 % Salpetersäure, 0,6 % Methanthiosulfonsäure-S-methylester und 56 % Wasser und wird dem Reaktor B zugeführt.

Die Temperatur im Reaktor B liegt bei 130°C. Die Verweilzeit im Reaktor B, berechnet als Quotient des Flüssigkeitsvolumens im Reaktor B, geteilt durch den den Reaktor B kontinuierlich verlassenden Flüssigstrom 13, liegt bei ca. 2,2 h.

Der den Reaktor B kontinuierlich verlassende Flüssigkeitsstrom 13 besteht aus ca.
55 % Methansulfonsäure, 10 % Salpetersäure, < 0,2 % Methanthiosulfonsäure-S-methylester und 35 % Wasser und wird der Vakuumrektifikationskolonne G knapp unterhalb des Kolonnenkopfes zugeführt. Die Rohausbeute an
15 Methansulfonsäure im Strom 9 liegt bei > 95 %.

Die Vakuumrektifikationskolonne G arbeitet bei 95 bis 100 mbar Kopfdruck (absolut) und 180 bis 190°C Sumpftemperatur.

20 Der die Vakuumrektifikationskolonne G verlassende Sumpfaustrag 15 besteht aus ca. 98 % Methansulfonsäure, ca. 1 % Wasser und ca. 1 % Schwefelsäure und wird der Vakuumrektifikationskolonne J zugeführt.

Die Vakuumrektifikationskolonne J arbeitet bei ca. 5 bis 10 mbar Kopfdruck (absolut) und ca. 180 bis 190°C Sumpftemperatur.

- 15 -

Der die Vakuumrektifikationskolonne J verlassende Seitenabzugsstrom 7 besteht aus > 99 %iger Methansulfonsäure mit einem Schwefelsäuregehalt von < 50 ppm. Die Gesamtausbeute an Methansulfonsäure nach Destillation liegt bei > 90 %.

5 Der die Vakuumrektifikationskolonne J verlassende Kopfaustragsstrom 6 besteht aus Wasser, Methansulfonsäure, Methansulfonsäuremethylester und anderen Leichtsiedern. Der die Vakuumrektifikationskolonne J verlassende Sumpfaustragsstrom 8 besteht aus Schwefelsäure, Methansulfonsäure und anderen Hochsiedern.

10

Die Bodenkolonne zur Salpetersäureregeneration E arbeitet bei Normaldruck und bei Temperaturen von 20 bis 45°C.

Der Bodenkolonne zur Salpetersäureregeneration E wird über den Zulauf 4 entionisiertes Wasser zugeführt.

15 Die der Bodenkolonne zur Salpetersäureregeneration E über den Strom 3 zugeführte Luft zur Reoxidation der Stickoxide verlässt die Kolonne am Kopfausgang 5 mit verminderterem Sauerstoffgehalt (7 bis 13 Vol%).

Der im Reaktor A gebildete und im Kondensator C von kondensierbaren Komponenten befreite NO_x-haltige Abgasstrom 10 enthält NO und NO₂ und wird 20 der Bodenkolonne zur Salpetersäureregeneration E zugeführt.

Der im Reaktor B gebildete und im Kondensator D von kondensierbaren Komponenten befreite NO_x-haltige Abgasstrom 11 enthält NO und NO₂ und wird der Bodenkolonne zur Salpetersäureregeneration E zugeführt.

25 Das Kondensat 12 besteht aus ca. 7 %iger Salpetersäure und wird der Bodenkolonne zur Salpetersäureregeneration E an einem Boden mit ähnlicher Bodenkonzentration an Salpetersäure zugeführt.

- 16 -

Das Kondensat 14 besteht aus ca. 23 %iger Salpetersäure und wird der Bodenkolonne zur Salpetersäureregeneration E an einem Boden mit ähnlicher Bodenkonzentration an Salpetersäure zugeführt.

Der Sumpfablauf der Bodenkolonne zur Salpetersäureregeneration E zum
5 Salpetersäurepufferbehälter F besteht aus ca. 45 bis 50%iger Salpetersäure und wird dem Reaktor A zugeführt.

Salpetersäureverluste werden durch Nachfüllen der erforderlichen Mengen an 50 bis 65 %iger Salpetersäure über den Strom 2 in den Salpetersäurepufferbehälter F ersetzt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkansulfonsäure, umfassend folgende
5 Schritte:

(a) Oxidation von Alkylmercaptanen und/oder Dialkyldisulfiden und/oder Dialkylpolysulfiden mit drei bis neun Schwefelatomen mit Salpetersäure unter Bildung von Alkansulfonsäuren, Wasser, Stickoxiden sowie weiteren Nebenprodukten,
10 (b) Regenerierung der aus Schritt (a) erhaltenen Stickoxide mit Sauerstoff zu Salpetersäure und Rückführung der Salpetersäure in Schritt (a),

dadurch gekennzeichnet, daß die Schritte (a) und (b) in voneinander getrennten Reaktionsräumen durchgeführt werden.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren kontinuierlich durchgeführt wird.

20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Schritt (a) bei Reaktionstemperaturen von 50 bis 150 °C und bei einem Arbeitsdruck von 100 mbar bis 8 bar durchgeführt wird.

25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylmercaptane oder die Dialkyldisulfide oder die Dialkylpolysulfide Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen enthalten.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (a) Dialkyldisulfide oxidiert werden.
- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Dimethyldisulfid oxidiert wird.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Reaktionswärme der Oxidation des Mercaptans bzw. des Dialkyldisulfids bzw. des Dialkylpolysulfids durch einen im Abgasstrom plazierten Kondensator mit Kondensatrückführung abgeführt wird.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Schritt (b) bei Temperaturen von 0 bis 60 °C und bei einem Arbeitsdruck von 0,5 bis 20 bar durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Schritt (b) in einer gekühlten Absorptionskolonne durchgeführt wird.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt (a) im Reaktionsaustrag enthaltene Salpetersäure nach Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch in Schritt (a) oder Schritt (b) zurückgeführt wird, und die ebenfalls enthaltenen Produkte einer unvollständigen Oxidation nach Abtrennung in Schritt (a) zurückgeführt werden und die Alkansulfonsäure abgetrennt wird.

1/2

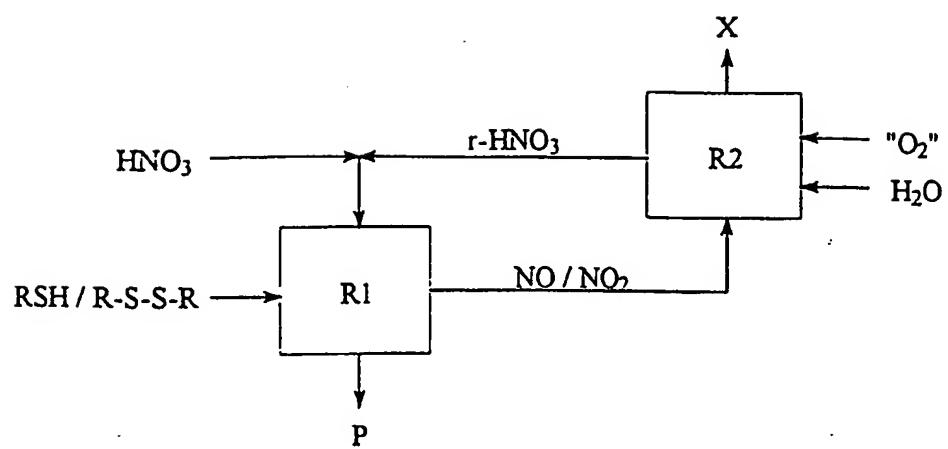


Fig. 1

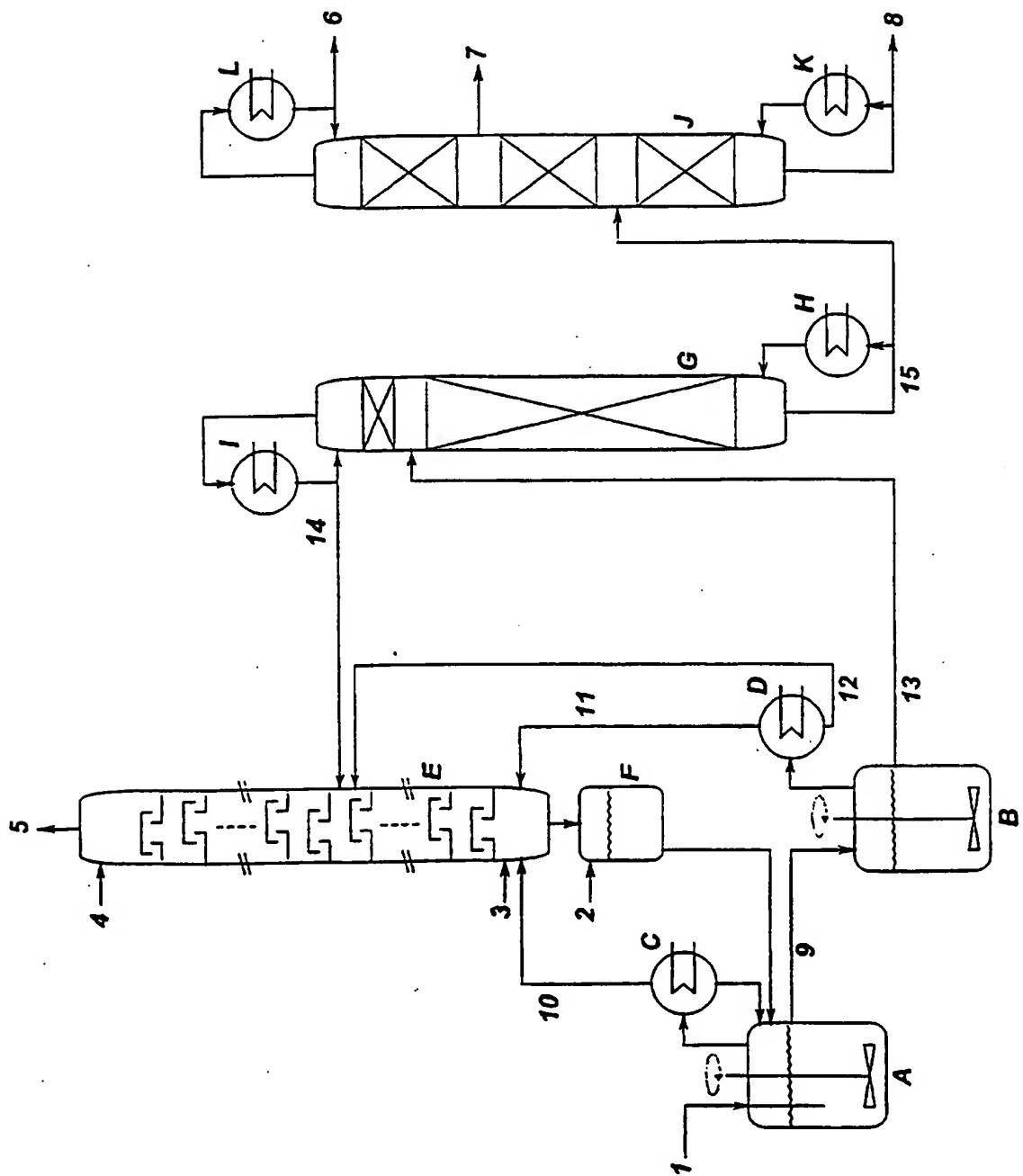


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Serial Application No.

PCT/EP 99/08994

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C303/16 C07C309/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 34914 A (INNOCHEM) 13 August 1998 (1998-08-13) cited in the application the whole document	1
A	US 2 697 722 A (C.E. JOHNSON, ET AL.) 21 December 1954 (1954-12-21) cited in the application the whole document	1
A	US 2 727 920 A (C.E. JOHNSON, ET AL.) 20 December 1955 (1955-12-20) cited in the application the whole document	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "a" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

3 April 2000

Date of mailing of the International search report

12/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 6016 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

English, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Search Application No

PCT/EP 99/08994

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9834914 A	13-08-1998	AU 5714698 A	26-08-1998
US 2697722 A	21-12-1954	NONE	
US 2727920 A	20-12-1955	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte nationale Aktenzeichen

PCT/EP 99/08994

A. KLASSERFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C303/16 C07C309/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestpräzisstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräzisstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGEBEHNE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98 34914 A (INNOCHEM) 13. August 1998 (1998-08-13) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	US 2 697 722 A (C.E. JOHNSON, ET AL.) 21. Dezember 1954 (1954-12-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	US 2 727 920 A (C.E. JOHNSON, ET AL.) 20. Dezember 1955 (1955-12-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam einzusehen ist
- "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "a" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

3. April 2000

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

12/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentstaat 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 661 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

English, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte eines Aktenzeichen

PCT/EP 99/08994

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9834914 A	13-08-1998	AU 5714698 A	26-08-1998
US 2697722 A	21-12-1954	KEINE	
US 2727920 A	20-12-1955	KEINE	